

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

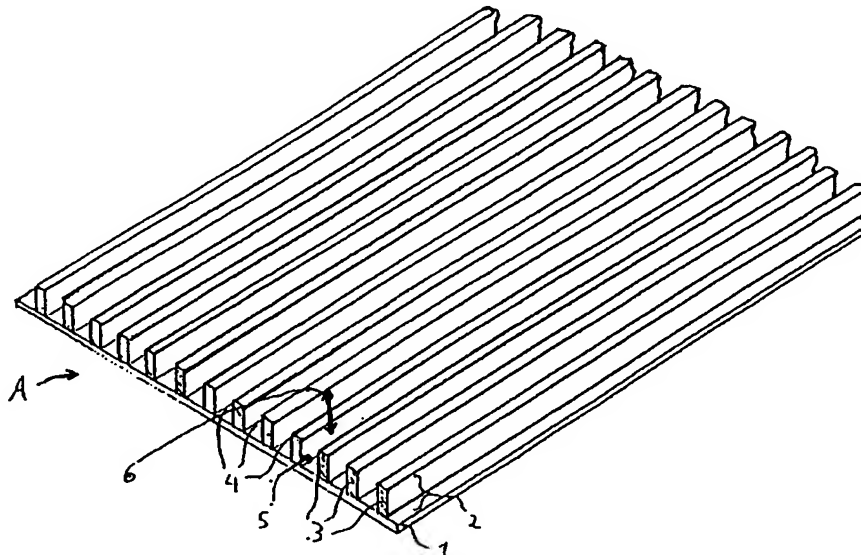
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/64321 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 71/02**, 53/22, C01B 3/50
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ATECS MANNESMANN AG [DE/DE]; Mannesmannufer 2, 40213 Düsseldorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/00576
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECK, Karl [DE/DE]; Lenastr. 36, 60318 Frankfurt (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. Februar 2001 (12.02.2001)
- (74) Anwalt: MEISSNER, Peter, E.; Meissner & Meissner, Hohenzollerndamm 89, 14199 Berlin (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (81) Bestimmungsstaat (national): US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität:
100 10 387.1 28. Februar 2000 (28.02.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITE MEMBRANE AND COMPOSITE MEMBRANE SYSTEM AND A METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE MEMBRANES

(54) Bezeichnung: KOMPOSITMEMBRAN UND KOMPOSITMEMBRANSYSTEM SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER KOMPOSITMEMBRANEN



(57) Abstract: The invention relates to a composite membrane for selectively diffusing at least one predefined substance. Said membrane consists of a support layer consisting of a first material, a permeation layer consisting of a second material that is selectively permeable to at least one predefined substance and is situated on the support layer. The support layer has a support structure with channels, through which the predefined substance(s) can pass at right angles to and optionally also laterally to the plane of the permeation layer. The support layer leaves sections of the surface of the permeation layer exposed, said sections being connected to the channels.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 01/64321 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung ist gerichtet auf eine Kompositmembran zur selektiven Diffusion von zumindest einem vorbestimmten Stoff mit einer Trägerschicht aus einem ersten Material, einer Permeationsschicht, die auf der Trägerschicht angeordnet ist und aus einem zweiten Material besteht, das für zumindest einen vorbestimmten Stoff selektiv permeabel ist, wobei die Trägerschicht eine Stützstruktur mit Durchritten aufweist, durch die sich der zumindest eine vorbestimmte Stoff orthogonal und optional auch lateral zur Ebene der Permeationsschicht durch die Trägerschicht bewegen kann, und wobei die Trägerschicht Oberflächenanteile der Permeationsschicht freilässt, die mit den Durchritten in Verbindung stehen.

5 **Kompositmembran und Kompositmembransystem sowie Verfahren zur
Herstellung der Kompositmembranen**

Beschreibung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Kompositmembranen zur selektiven Diffusion von
zumindest einem Stoff, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ein
Diffusionsmembransystem aus einer Mehrzahl der Kompositmembranen und die
Verwendung zur Reinigung von Wasserstoff für Brennstoffzellen.

15

Brennstoffzellen, in denen Wasserstoffgas katalytisch oxidiert wird, gewinnen zur
mobilen Stromerzeugung zunehmend an Bedeutung. Aus verschiedenen Gründen
werden dabei häufig Brennstoffzellen mit Polymermembranen als Ort der eigentlichen
Katalyse verwendet. Für diese Art von Brennstoffzellen wird jedoch Wasserstoff von
20 hoher Reinheit benötigt, um den Wirkungsgrad der Brennstoffzellen zu erhalten und
Verunreinigungen beziehungsweise Defekte in der Brennstoffzelle zu vermeiden. Zu
diesem Zweck muß der Wasserstoff vor der Zufuhr zur Brennstoffzelle gereinigt
werden, wenn er nach üblicher Erzeugung in großtechnischen Verfahren nicht die für
die Brennstoffzelle erforderliche Reinheit aufweist.

25

Im Stand der Technik ist es bekannt, für diese Reinigung Metallmembranen zu
verwenden, durch die der Wasserstoff hindurchdiffundieren kann, die jedoch als
Sperrmembran für Verunreinigungen wirken.

30

Alternativ werden mehrkaskadige Polymermembranapparate verwendet, die in ihrem
Aufbau komplex, fehleranfällig und teuer sind.

Reine Metallmembranen haben trotz ihrer hohen Selektivität jedoch den Nachteil, nur relativ wenige Wasserstoffmoleküle pro Zeiteinheit hindurchzulassen, so daß die Ausbeute sinkt. Ein weiterer Nachteil der Metallmembranen liegt darin, daß sie auf Grund der Menge an zu verwendendem teuren Metall ebenfalls sehr kostenaufwendig
5 sind. Metallmembranen könnten jedoch in einen kommerziell interessanten Bereich gelangen, wenn es gelänge, die eigentliche Diffusionsmembran sehr dünn herzustellen, jedoch die mechanische Stabilität der Membran und des Systems in ausreichendem Maße aufrechtzuerhalten.

10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, eine Kompositmembran und ein Diffusionsmembransystem zur selektiven Diffusion bereitzustellen, das bei hoher Stabilität der Membranen einen wesentlich geringeren Werkstoffaufwand erfordert. Ferner soll ein Verfahren zur Herstellung solcher Kompositmembranen angegeben werden.

15 Diese Aufgabe wird gelöst durch die Kompositmembran gemäß dem unabhängigen Anspruch 1 sowie durch das Verfahren zur Herstellung der Kompositmembran gemäß dem unabhängigen Anspruch 20. Da Reinigungsmembranen häufig in gestapelten Systemen verwendet werden, um auf kleinem Raum ein möglichst hohe Ausbeute zu
20 erreichen, ist die Erfindung weiterhin gerichtet auf ein Diffusionsmembransystem mit einer Mehrzahl von Kompositmembranen gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 17.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Aspekte der Erfindung ergeben sich aus den
25 abhängigen Patentansprüchen, der Beschreibung sowie den beigefügten Zeichnungen.

Es versteht sich, daß die erfindungsgemäße Kompositmembran nicht nur zur Reinigung von Wasserstoff eingesetzt werden kann, auch wenn sich die
30 Ausgangsfragestellung auf Wasserstoff bezog. Vielmehr kann die erfindungsgemäße Membran zur Reinigung unterschiedlicher, gasförmiger und flüssiger Stoffe verwendet

werden, sofern man geeignete Permeationsschichten bereitstellen kann, die selektiv für den zu reinigenden Stoff permeabel sind.

5 In einem ersten Aspekt ist die Erfindung gerichtet auf eine Kompositmembran, die mittels eines Stützgerüsts mechanisch stabilisiert wird.

10 In einem weiteren Aspekt ist die Erfindung gerichtet auf eine Kompositmembran, in der ein die Permeationsschicht tragendes Stützgerüst einen möglichst kleinen Anteil der Membran zudeckt, um einen möglichst hohen Flächenanteil für den Durchtritt der gewünschten Stoffe freizuhalten.

15 In noch einem weiteren Aspekt ist die Erfindung gerichtet auf ein Diffusionsmembransystem mit einem Stapel von Kompositmembranen, in denen die Stützgerüste in ihrer Abfolge abwechselnd der Zufuhr von zu behandelnden Stoffen in das Diffusionsmembransystem und der Abfuhr von behandelten Stoffen aus dem Diffusionsmembransystem dienen.

20 Demgemäß ist die Erfindung gerichtet auf eine Kompositmembran zur selektiven Diffusion von Stoffen mit einer Trägerschicht aus einem ersten Material und mit einer Permeationsschicht, die auf der Trägerschicht angeordnet ist und aus einem zweiten Material besteht, das für zumindest einen vorbestimmten Stoff permeabel ist, wobei die Trägerschicht eine mechanische Stützstruktur mit Durchtritten aufweist, durch die sich der zumindest eine vorbestimmte Stoff orthogonal und optional auch lateral zur Ebene der Permeationsschicht bewegen kann, und wobei die Trägerschicht
25 Oberflächenanteile der Permeationsschicht freilässt, die mit den Durchtritten in Verbindung stehen.

Unter einer orthogonalen Bewegung eines Stoffes ist dabei jede Bewegung zu verstehen, bei der sich der Abstand der Stoffteilchen zur Permeationsschicht
30 verändert, während eine laterale Bewegung jede Bewegung ist, die im wesentlichen mit unverändertem Abstand zur Permeationsschicht erfolgt. Insbesondere ist unter einer orthogonalen Bewegung eines Stoffes eine solche zu verstehen, bei der der Stoff

die gesamte Dicke der Trägerschicht zwischen der Permeationsschicht und der, der Permeationsschicht abgewandten, Oberfläche der Trägerschicht durchquert oder durchqueren könnte.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Stützstruktur parallel zueinander verlaufende Stützrippen auf. Diese Stützrippen können zur Permeationsschicht hin dünner sein als in ihrem von der Permeationsschicht abgewandten Bereich.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Trägerschicht Öffnungen, die sich von der Permeationsschicht bis zur anderen Oberfläche der Trägerschicht erstrecken. Die andere Oberfläche ist dabei die von der Permeationsschicht abgewandte Oberfläche der Trägerschicht.

- 15 Die Öffnungen können beispielsweise einen im wesentlichen kreisförmigen oder einen polygonalen Querschnitt aufweisen. Es sind aber auch andere Formen wie beispielsweise elliptische Formen möglich. Ein bevorzugter polygonaler Querschnitt weist in der Aufsicht eine Wabenform auf, die sechs Seitenwände beinhaltet, von denen jeweils zwei zueinander parallel stehen. Auch bei dieser Ausführungsform ist es vorteilhaft, wenn der Querschnitt der Öffnungen sich zur Permeationsschicht hin
- 20 erweitert, um einen möglichst großen Anteil der Oberfläche der Permeationsschicht freizulassen, so daß möglichst viel Fläche für die Diffusion des zumindest einen vorbestimmten Stoffes durch die Permeationsschicht zur Verfügung steht.

- 25 Um den zumindest einen vorbestimmten Stoff nicht nur in einer Richtung orthogonal zur Ebene der Membran durchlassen zu können, sondern auch eine Zu- beziehungsweise Abfuhr des zumindest einen vorbestimmten Stoffes lateral zur Ebene der Membran zu ermöglichen, wird es bevorzugt, daß der Querschnitt der Öffnungen sich zur Permeationsschicht hin so erweitert, daß zumindest ein Teil der Öffnungen im Bereich der Permeationsschicht miteinander in Verbindung steht. Auf diese Weise wird
- 30 erreicht, daß die miteinander in Verbindung stehenden Öffnungen einen Durchtritt der Stoffe von Öffnung zu Öffnung ermöglichen. Dadurch kann ein Stoff vor oder nach seinem Durchtritt durch die Permeationsschicht längs der Schicht durch einen

Strömungskanal wandern, so daß eine bessere Verteilung der einzelnen Moleküle über die gesamte Membran erreicht werden kann. Bei Zusammensetzung von Stapeln aus erfindungsgemäßen Kompositmembranen sind solche lateralen Verbindungen zwischen den einzelnen Öffnungen sogar die einzige Möglichkeit, den Stoff allen
5 Permeationsschichten der gestapelten Kompositmembranen zuzuführen beziehungsweise ihn von diesen wieder abzuführen. Bei Verwendung von linearen Stützrippen ist dieses Problem von vornherein gelöst, da die Stützrippen durch die zwischen ihnen liegenden Rinnen ohnedies jeweils einen freien Durchtritt in lateraler Richtung gewährleisten.

10

Wie bereits eingangs erläutert, ist es eines der Hauptziele der Erfindung, eine Permeationsschicht aus einem Metall bereitzustellen. Allerdings können auch alternative Materialien für die Permeationsschicht erwogen werden, sofern diese eine selektive Diffusion ermöglichen, beispielsweise bei der Reinigung von Wasserstoff.

15

Wird ein Metall verwendet, so wird dieses vorzugsweise ausgewählt aus Palladium, Tantal, Niob, Vanadium und Legierungen dieser Metalle miteinander oder mit anderen Metallen. Besonders bevorzugt wird eine Palladium-Silberlegierung.

20

Die Trägerschicht ist vorzugsweise ein Trägerblech, das aus einem leicht ätzbaren Metall oder anderem Material besteht. Vorzugsweise besteht das Trägerblech aus rostfreiem Stahl, Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium oder einem Teflon-artigen Material, wie zum Beispiel Polyfluorethylen.

25

Die Permeationsschicht kann eine Dicke von 20 nm bis 10 µm, vorzugsweise von 50 nm bis 5 µm, beispielsweise von 100 nm bis 1 µm aufweisen. Die Dicke der Trägerschicht kann 5 µm bis 5 mm, vorzugsweise 5 µm bis 1 mm, besonders bevorzugt 50 µm bis 500 µm, ganz besonders bevorzugt 100 µm bis 200 µm betragen.

30

Permeationsschicht und Trägerschicht der erfindungsgemäßen Kompositmembran können dabei durch Walzplattieren, Galvanisieren, Dünnschichtbeschichtung oder dergleichen miteinander verbunden sein.

Ein bevorzugter vorbestimmter Stoff für die Behandlung mit der erfindungsgemäßen Kompositmembran ist Wasserstoff.

5 Die Erfindung ist weiterhin gerichtet auf ein Diffusionsmembransystem zur selektiven Diffusion zumindest eines vorbestimmten Stoffes mit zumindest zwei in Form eines Stapels aufeinander angeordneten und miteinander verbundenen Kompositmembranen gemäß einer der vorstehenden Ausführungsformen, wobei die Trägerschichten der zumindest zwei (vorzugsweise mindestens 5, 10 oder 20)
10 Kompositmembranen Durchtritte aufweisen, durch die sich der zumindest eine vorbestimmte Stoff orthogonal und lateral zur Ebene der Permeationsschicht durch die Trägerschicht einer Kompositmembran bewegen kann und jeweils die Durchtritte der geradzahligen Trägerschichten und jeweils die Durchtritte der ungeradzahligen Trägerschichten in der Abfolge des Stapels der Kompositmembranen miteinander in
15 Verbindung stehen. Somit dient also jede zweite Kompositmembran der Zufuhr eines zu reinigenden Stoffgemisches, während die andere Hälfte der Kompositmembranen, die zwischen die Zufuhrkompositmembranen eingeordnet sind, die Abfuhr des zumindest einen vorbestimmten Stoffes nach der Reinigung, d.h. nach seiner selektiven Diffusion durch die Permeationsschichten, bewirkt. In dieser Anordnung
20 steht also jede Trägerschicht (bis auf eine außen liegende) mit zwei Permeationsschichten in Kontakt, während jede Permeationsschicht (bis auf eine außen liegende) mit zwei Trägerschichten in Kontakt steht.

Die Stützstrukturen, die bereits bezüglich der Kompositmembran beschrieben worden
25 sind, können bei den zumindest zwei Kompositmembranen parallel laufende Stützrippen aufweisen, wobei jeweils die Stützrippen der geradzahligen und der ungeradzahligen Stützstrukturen in der Abfolge der Kompositmembranen zueinander parallel ausgerichtet sind und die Stützrippen der geradzahligen Stützstrukturen vorzugsweise in einem Winkel von 0° oder 90° zu den Stützrippen der
30 ungeradzahligen Stützstrukturen stehen. Allerdings sind auch andere Winkel möglich, sofern diese sich für eine Anwendung als geeigneter erweisen.

Zusätzlich kann die einzige nicht mit zwei Permeationsschichten verbundene Trägerschicht des Diffusionsmembransystems mit einer Abdeckung nach außen dicht verschlossen sein. Auf diese Weise kann kein diffundierter Stoff aus der Trägerschicht dieser außen liegenden Kompositmembran eines Stapels entweichen. Die Abdeckung
5 kann beispielsweise aus demselben Material hergestellt sein wie die Trägerschichten der Kompositmembran.

Sowohl bei der Kompositmembran der vorliegenden Erfindung als auch beim Diffusionsmembransystem ist ein bevorzugter vorbestimmter Stoff Wasserstoff. Die
10 Systeme und Membranen der vorliegenden Erfindung eignen sich in hervorragender Weise zum Einsatz in Brennstoffzellensystemen, insbesondere im mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen, bei denen Wasserstoff in gereinigter Form der Brennstoffzelle zugeführt werden muß. Das Reinigungssystem in Form eines Diffusionsmembransystems bzw. zumindest einer Kompositmembran gemäß der
15 vorliegenden Erfindung kann hierbei beispielsweise zwischen dem Vorratstank für Wasserstoff und den eigentlichen Brennstoffzellen angeordnet sein, um so unmittelbar vor der Verwendung des Wasserstoffs die Reinigung durchzuführen. Alternativ ist es jedoch auch möglich, diese Reinigung bereits bei der Herstellung des Wasserstoffs durchzuführen, so daß die erfindungsgemäßen Diffusionsmembransysteme in der
20 Herstellvorrichtung für Wasserstoff Verwendung finden würden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Kompositmembran mit folgenden Schritten:

- Aufbringen einer für zumindest einen ersten Stoff permeablen Permeationsschicht
25 auf eine Trägerschicht und
 - Ausformen einer Stützstruktur in der Trägerschicht, wobei die Stützstruktur Durchtritte umfasst, durch die sich Stoffe im wesentlichen orthogonal und optional auch lateral zur Trägerschicht bewegen können.
- 30 Vorzugsweise kann das Ausformen der Stützstruktur folgende Schritte aufweisen:
- Maskieren von vorbestimmten Bereichen, welche eine Stützstruktur bilden sollen, auf der der Permeationsschicht abgewandten Seite der Trägerschicht und

- Wegätzen der nichtmaskierten Bereiche der Trägerschicht bis zur Permeationsschicht.

5 Durch ein solches lithographisches Verfahren können auch kleine Strukturen ohne großen Aufwand ausgebildet werden, so daß es sich als besonders geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kompositmembranen darstellt.

Das Maskieren umfaßt dabei vorzugsweise folgende Schritte:

- Beschichten der Trägerschicht mit Photoresist,
- 10 - Belichten der Photoresistschicht mit einer Maske, welche die vorbestimmten Bereiche abbildet und
- Entwickeln des Photoresists, so daß der Photoresist bis auf die vorbestimmten Bereiche entfernt wird.

15 Das Wegätzen der nicht maskierten Bereiche der Trägerschicht erfolgt in der Regel unter einem schrägen Winkel, so daß bis zu einem gewissen Maß auch ein Wegätzen bis unter die maskierten Bereiche stattfindet. Diese Art der Bearbeitung der Trägerschicht hat den Vorteil, daß die für die zu behandelnden Stoffe insgesamt frei zugängliche Oberfläche der auf der Trägerschicht aufliegenden Permeationsschicht
20 deutlich größer ist als die Fläche der Öffnungen der Trägerschicht auf der der Permeationsschicht abgewandten Seite der Trägerschicht. Das Aufbringen der Permeationsschicht auf die Trägerschicht erfolgt vorzugsweise durch Walzplattieren, einen galvanischen Prozeß, ein Dünnschichtverfahren oder dergleichen.

25 Alternativ kann die erfindungsgemäße Kompositmembran auch durch Ausfräsen der gewünschten Strukturen erzielt werden. Hierbei bleiben die vorgesehenen Stützstrukturen stehen, während die Durchtritte und nicht benötigtes Material weggefrässt werden. Das Fräsen erfolgt in dem Fachmann geläufiger Art und Weise.

30 Schließlich ist die Erfindung auch gerichtet auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Kompositmembran und des erfindungsgemäßen Diffusionsmembransystems zur Reinigung von Wasserstoff.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert, wobei auf die Figuren Bezug genommen wird. Es zeigen:

- 5 Figur 1 eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kompositmembran mit Stützrippen,
- Figur 2 eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kompositmembran mit Öffnungen,
- Figur 3 eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kompositmembran mit sich zur Permeationsschicht hin verjüngenden Stützrippen,
- 10 Figur 4 eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kompositmembran mit wabenförmigen Öffnungen,
- Figur 5 eine Aufsicht auf von der Permeationsschichtseite aus gesehene Öffnungen gemäß einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kompositmembran, bei der die einzelnen Öffnungen im Bereich der Permeationsschicht miteinander in Verbindung stehen,
- 15 Figur 6 eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kompositmembran in der gleichen Darstellung wie Figur 5, wobei in mehreren Richtungen die Öffnungen miteinander in Verbindung stehen,
- Figur 7 eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Diffusionsmembransystems, bei dem beispielhaft lediglich drei Kompositmembranen dargestellt sind und
- 25 Figur 8 vier Stufen eines Verfahrens zur Herstellung der Kompositmembran.

In Figur 1 ist eine Kompositmembran A dargestellt, die eine Permeationsschicht 1 und eine Trägerschicht 2 aufweist. Die Trägerschicht 2 besteht lediglich aus einzelnen parallel zueinander verlaufenden Stützrippen 3, welche die Funktion der mechanischen Stützstruktur übernehmen. Dargestellt ist die Permeationsschicht 1, auf die diese Stützrippen 3 aufgesetzt sind. Zwischen den Stützrippen 3 befinden sich parallel zueinander verlaufende Aussparungen in der Trägerschicht 2, die Rinnen 4 bilden, welche einen Durchtritt der zu behandelnden Stoffe sowohl in Richtung lateral (Pfeil 5)

30

zur Permeationsschicht 1 als auch orthogonal (Doppelpfeil 6) zur Permeationsschicht 1 gestattet. Mit dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine mechanische Stabilisierung der Permeationsschicht 1 insbesondere in Richtung der Stützrippen 3 gewährleistet. Die Permeationsschicht 1 ist mit einem großen
5 Flächenanteil freiliegend, also für den selektiven Durchtritt des zumindest einen vorbestimmten Stoffs geeignet. Die Stützrippen 3 weisen über ihre gesamte Höhe eine gleichmäßige Dicke auf.

Figur 2 zeigt eine weitere Ausführungsform einer Kompositmembran A der
10 vorliegenden Erfindung, bei der eine Trägerschicht 2 an der Permeationsschicht 1 angeordnet ist. In der zusammenhängenden Trägerschicht 2 befindet sich eine Vielzahl von Öffnungen 7, die bis zur Permeationsschicht 1 reichen und im Inneren eine Wandung 8 haben. Diese Wandung 8 ist, wie in der Darstellung als bevorzugte Ausführungsform gezeigt, schräg, so daß sich die Öffnung 7 zur Permeationsschicht 1
15 hin konisch erweitert. Eine solche Erweiterung der Öffnungen kann durch ein Ätzverfahren erzielt werden, bei dem der Ätzprozeß bis unter die oberflächlich markierten Bereiche der Stützstruktur reicht. Durch die konische Erweiterung der Öffnungen 6 wird die freie Fläche der Permeationsschicht 1, die der Diffusion des zumindest einen vorbestimmten Stoffes dient, gegenüber der Öffnungsfläche auf der,
20 der Permeationsschicht abgewandten Oberfläche der Trägerschicht 2 vergrößert, so daß eine größere Menge des vorbestimmten Stoffes selektiv durch die Permeationsschicht 1 dringen kann, als dies bei z.B. zylindrischen Öffnungen 7 der Fall wäre. Gleichzeitig bleibt die mechanische Stabilität der Kompositmembran gewahrt, da auf der der Permeationsschicht 1 abgewandten Oberfläche die
25 Trägerschicht 2 einen geringeren Gesamtanteil an Öffnungsfläche aufweist und sie daher dort ihre Massivität und Stabilität in größerem Maße behält.

Figur 3 zeigt eine weitere Ausführungsform einer Kompositmembran A der
vorliegenden Erfindung mit Stützrippen 9, die zur Permeationsschicht 1 hin konisch
30 zulaufen. Durch die Verbreiterung der Stützrippen 9 an der der Permeationsschicht abgewandten Seite der Trägerschicht 2 wird die mechanische Stabilität der Kompositmembran gegenüber einer Ausführung gemäß Figur 1 mit ansonsten

gleichen Flächenanteil für den Gasdurchtritt mittels Diffusion erhöht. Zudem wird ein Wölben der Membran in Querrichtung der Stützrippen 9 durch das Aneinanderstoßen der Stützrippen 9 begrenzt. Bei dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist somit trotz Verwendung linearer Stützrippen 9 eine mechanische Stabilisierung nicht
5 nur in Stützrippenrichtung, sondern in begrenztem Maße auch in der Querrichtung möglich.

Eine weitere mechanische Stabilisierung kann erreicht werden, indem die Stützrippen 9 nicht geradlinig gestaltet, sondern beispielsweise zickzackförmig ausgebildet sind.
10 Auch auf diese Weise ist ein Fluß in Durchtrittsrichtung 5, wie in Figur 1 gezeigt, gewährleistet, jedoch wird eine gewisse Zweidimensionalität der Stützrippenstabilisierung erreicht. Des weiteren ist es möglich in bestimmten Abständen zwischen den Stützrippen Brücken (nicht dargestellt) zwischen den einzelnen Stützrippen 9 vorzusehen, die eine noch weitergehende mechanische
15 Stabilisierung in Querrichtung der Stützrippen 9 ermöglichen. Soll bei dieser Ausführungsform ein Durchtritt der vorbestimmten Stoffe lateral zur Ebene der Membran weiterhin möglich sein, dürfen die Brücken nicht bis zum Grund der Querrinnen, also bis zur Permeationsschicht 1 reichen, sondern müssen im Nahbereich der Permeationsschicht 1 einen Durchtritt offen lassen. Dies kann erreicht
20 werden, indem die Trägerschicht 2, wie in den Beispielen der Figuren 2 und 3, schräg weggeätzt wird, so daß unter der Brücke an der Permeationsschicht 1 ein Durchtritt entstehen kann.

Figur 4 zeigt eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der die
25 Stützstruktur der Trägerschicht 2 als eine Wabenstruktur ausgebildet ist. Jede Wabe 10 ist von sechs Wänden (11a, 11b, 12a, 12b, 13a, 13b) umgrenzt, von denen jeweils zwei parallel zueinander orientiert sind (11a, b; 12a, b; 13a, b). Diese Ausführungsform der Erfindung erreicht eine hohe Stabilität der Kompositmembran bei gleichzeitig großem Anteil an für die selektive Diffusion zugänglich bleibender Oberfläche der
30 Permeationsschicht 1. Soll neben dem hier problemlos möglichen orthogonalen Durchtritt des zumindest einen vorbestimmten Stoffs durch die Stützstruktur auch eine laterale Beweglichkeit des zumindest einen vorbestimmten Stoffs möglich sein (Pfeil

5), ist es notwendig, jede Wabe 10 mit zumindest zwei Öffnungen zu versehen, die eine Zu- und Abfuhr des Stoffs ermöglichen. Zweckmäßigerweise kann dies dadurch erreicht werden, daß an zwei gegenüberliegenden Wänden einer Wabe 10 (beispielsweise den Seiten 13a, 13b) jeweils Öffnungen vorgesehen sind. Solche
5 Öffnungen können dann an einer ganzen Reihe von aufeinanderfolgenden Waben 10 dergestalt vorgesehen werden, daß jeweils diejenigen Wände, welche zwei Waben der Reihe miteinander verbinden, durchbrochen sind. Auf diese Weise ist ein linearer Durchtritt durch die gesamte Reihe von Waben bzw. durch alle Reihen einer Kompositmembran in lateraler Richtung möglich.

10 Eine solche Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise dadurch erzeugt werden, daß bei einem Ätzverfahren zur Herstellung der Stützstruktur die Seitenwände, die zur späteren Wabenbildung führen sollen, unterschiedlich dick ausgeführt werden. Hierbei sind die Wände, in denen später die Öffnungen liegen
15 sollen, dünner ausgeführt als die quer dazu verlaufenden. Dies ist in Figur 4 durch die Bezugszeichen 14 für die dünneren Wände der Waben, durch die Pfeil 5 führt, und Bezugszeichen 15 für einige der dickeren Wände der Waben gekennzeichnet. Durch die unterschiedlich dicken Wände wird erreicht, daß bei einem Abätzen der Wände unter einem schrägen Winkel, d.h. unter die Oberfläche der Wände reichend, die
20 dünneren Wände im Nahbereich der Permeationsschicht 1 komplett weggeätzt werden, so daß Verbindungen zwischen den Waben 10 entstehen, während bei den dickeren Wänden kein komplettes Wegätzen erfolgt, so daß diese im Bereich der Permeationsschicht 1 zwar dünner sind als auf der der Permeationsschicht 1 abgewandten Seite der Trägerschicht, diese Verdünnung jedoch nicht zu einem
25 Durchbruch zwischen benachbarten Waben führt, so daß zwischen diesen durch dickere Wände getrennten Waben 10 keine strömungstechnische Verbindung zustandekommt.

Beim Ätzen wird ein Verfahren zum Einsatz kommen, bei dem eine Schrägätzung, ähnlich der in Figur 2 dargestellten, erfolgt, die die Dicke der Wabenwände (11a, 11b, 12a, 12b, 13a, 13b) zur Permeationsschicht 1 hin verringert. Die Ätzung muß hierbei
30 soweit erfolgen, bis die dünneren Wände 14 im Nahbereich der Permeationsschicht 1

komplett weggeätzt sind, so daß dort Durchtritte beziehungsweise Verbindungen (nicht dargestellt) in den Wabenwänden 14 entstehen.

- Figur 5 zeigt eine weitere Ausführungsform einer Kompositmembran A der vorliegenden Erfindung, die verdeutlichen soll, daß auch bei Verwendung kreisrunder Öffnungen eine laterale Strömung des zumindest einen vorbestimmten Stoffs mittels Durchtritten zwischen den einzelnen Öffnungen möglich ist. Die Figur 5 zeigt einen Ausschnitt einer Trägerschicht 2 von der Seite der Permeationsschicht aus gesehen, wobei die Permeationsschicht aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt worden ist.
- 10 Durch die Trägerschicht 2 senkrecht zu deren Oberfläche hindurchgehende Öffnungen 7 sind in zueinander parallelen Reihen angeordnet und weisen Seitenwände 8 auf. Die Abstände zwischen den Öffnungen 7 und der Neigungswinkel der Seitenwände 8 sind so gewählt, daß die Öffnungen 7 an den Durchtritten 16 miteinander in Verbindung stehen, wobei zwischen den geneigten Seitenwänden 8 benachbarter Öffnungen 7
- 15 kantenartige Übergänge 18 ausgeformt sind, die bei Aufsicht linear, bei Seitenansicht hingegen gebogen sind. Auf diese Weise ist der Durchtritt des zumindest einen vorbestimmten Stoffs in lateraler Richtung längs der in jeweils einer Reihe angeordneten Öffnungen 7 möglich.
- 20 Figur 6 zeigt eine weitere Ausführungsform einer Kompositmembran der vorliegenden Erfindung, bei der das Prinzip der Figur 5 noch weiter vorangetrieben worden ist. Auch hier ist eine Aufsicht auf die Trägerschicht 2 von der Seite der (nicht dargestellten) Permeationsschicht aus gezeigt. Hier sind die Öffnungen 7 und Neigungswinkel der Seitenwände 8 so gewählt, daß zwischen einer Öffnung 7 und allen unmittelbar
- 25 benachbarten Öffnungen 7 Verbindungen bzw. Durchtritte 16 im Nahbereich der Permeationsschicht zwischen dieser und kantenartigen Übergängen 18 ausgebildet sind, welche einen Durchtritt des zumindest einen vorbestimmten Stoffs in allen Richtungen lateral zur Permeationsschicht erlauben.
- 30 Die Permeationsschicht und die Trägerschicht 2 stehen lediglich noch über kleine im Querschnitt dreieckartige Stützsäulen 17, die sich jeweils zwischen drei Öffnungen 7 befinden, miteinander in Verbindung. Dennoch ist die Stabilität der Kompositmembran

gewährleistet, da auf der von der Permeationsschicht abgewandten Seite der Stützstruktur der Trägerschicht 2, die lediglich von kleineren kreisförmigen Löchern, den Eintritt der Öffnungen 7, durchbrochen ist, wesentlich mehr zusammenhängendes Material stehen geblieben ist. Mit dieser Ausführungsform wird
5 ein hervorragender Durchtritt des zumindest einen vorbestimmten Stoffs durch die Permeationsschicht und gleichzeitig eine ausgezeichnete orthogonale und laterale Verteilung der Stoffe innerhalb der Trägerschicht 2 und von dieser weg ermöglicht.

Figur 8 zeigt verschiedene Stadien der Herstellung einer erfindungsgemäßen Kompositmembran nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Zur Herstellung der
10 erfindungsgemäßen Kompositmembran wird zunächst ein geeignetes Material für die Trägerschicht 2, beispielsweise ein Trägerblech, mit einer Permeationsschicht 1 versehen. Dies kann durch Plattieren einer Folie (z.B. Walzplattieren) auf das Trägerblech geschehen, jedoch auch durch de novo Generierung einer
15 Permeationsschicht auf der Trägerschicht, beispielsweise durch Dünnschichtverfahren oder galvanische Abscheidung (Figur 8A). Die so gebildete Doppelschicht wird nunmehr strukturiert, indem mit üblichen Belichtungsverfahren eine Maske auf einem Photoresist 20, der zuvor auf der Trägerschicht 2 aufgebracht worden ist (Figur 8B), erzeugt wird. Nach Entwickeln des Photoresists 20 bleiben entsprechend der
20 Belichtung vorbestimmte Bereiche 20a des Photoresists 20 zurück (Figur 8C). Die nicht von den Bereichen 20a abgedeckten Stellen der Trägerschicht 2 werden mittels eines an die Trägerschicht 2 und den Photoresist 20 adaptierten Ätzmittels weggeätzt, so daß eine Stützstruktur beispielsweise in Form von Stützrippen 3 übrig bleibt, zwischen denen die gewünschten Durchtritte 4 durch die Trägerschicht 2 gebildet sind.
25 Das Ätzmittel sollte so ausgewählt sein, daß es die Permeationsschicht 1 nicht nennenswert angreift, da das Ätzen üblicherweise bis zur Permeationsschicht 1 erfolgt. Durch schräges Wegätzen der Trägerschicht 2 ist es weiterhin möglich, eine zusätzliche Konturierung der Stützstrukturen und der Durchtritte 4 zu erreichen, wie in Figur 8D dargestellt.

30

Eine laterale Strömungsmöglichkeit für den zumindest einen vorbestimmten Stoff in der Trägerschicht 2 ist insbesondere dann notwendig, wenn mehrere Schichten von

Kompositmembranen der erfindungsgemäßen Art miteinander zu einem Stapel, einem Diffusionsmembransystem, kombiniert werden. Solche Systeme werden eingesetzt, um auf einem kleinen Raum eine möglichst große Menge der vorbestimmten Stoffe durch selektive Diffusion reinigen zu können.

5

Die erfindungsgemäßen Kompositmembranen werden dazu in einem Stapel so miteinander verbunden, daß jeweils eine Permeationsschicht und eine Trägerschicht einander abwechseln. Die Trägerschichten werden abwechselnd entweder zur Zufuhr des ungereinigten Stoffgemischs oder zur Abfuhr des selektiv durch die

10 Permeationsschichten diffundierten Stoffes verwendet. In jede zweite Trägerschicht des Stapels von Kompositmembranen werden somit die zu diffundierenden Stoffe eingeleitet, beispielsweise indem die dafür vorgesehenen Trägerschichten über einen Verteiler miteinander verbunden sind.

15 Der Verteiler wird dann zentral mit dem zu reinigenden Stoffgemisch beschickt. Der oder die selektiv diffundierbaren Stoffe diffundieren dann von den Zufuhrträgerschichten orthogonal zu beiden Seiten der Schicht durch die Permeationsschichten, die jeweils einer Trägerschicht unmittelbar benachbart sind, hindurch und gelangen dadurch in die abführenden Trägerschichten. Auch diese

20 können vorteilhaft wiederum durch einen gemeinsamen Verteiler miteinander verbunden sein, der die diffundierten Stoffe sammelt.

Bei dem erfindungsgemäßen Diffusionsmembransystem ist es somit wichtig, daß die Stoffe nicht nur orthogonal zur Trägerschicht durch die Permeationsschichten hindurch

25 wandern können, sondern ebenfalls vom zentralen Verteiler kommend oder zum Abfuhrverteiler hingehend sich lateral durch die Trägerschichten bewegen können.

Figur 7 zeigt ein Diffusionsmembransystem mit drei Kompositmembranen. Während es grundsätzlich möglich ist, eine solche dreischichtige Anordnung oder auch eine solche,

30 die nur aus zwei Kompositmembranen besteht, zu verwenden, wird es jedoch bevorzugt, eine größere Zahl von Kompositmembranen aufeinander zu stapeln. Figur 7 ist daher nur als einfaches mögliches Beispiel aufzufassen oder als ein Teil eines

größeren Stapels von Kompositmembranen in einem Diffusionsmembransystem anzusehen.

Die einzelnen Kompositmembranen A, B, C entsprechen in dieser Ausführungsform
5 eines Diffusionsmembransystems im wesentlichen der Ausführungsform der Figur 1. Gleiche Bestandteile werden daher mit den gleichen Bezugszeichen versehen.

Durch die Zufuhrkanäle 4a in der mittleren Zufuhrkompositmembran B wird ein zu
reinigendes Stoffgemisch zugeführt. Dieses diffundiert zu beiden Seiten der
10 Trägerschicht 2 durch die beiden unmittelbar benachbarten Permeationsschichten 1, von denen die eine zur selben Kompositmembran B gehört, zu der auch die Kanäle 4a und die Trägerschicht 2 gehören, durch welche die zu diffundierenden Stoffe zugegeben wurden, während die andere Permeationsschicht 1 zu der benachbarten Abfuhrkompositmembran C gehört, die mit ihrer Permeationsschicht 1 auf die
15 Trägerschicht 2 der Zufuhrkompositmembran B aufgesetzt ist.

Nach Durchtritt durch die Permeationsschichten 1 wird der zumindest eine selektiv durch die Permeationsschichten 1 diffundierte Stoff (beispielsweise Wasserstoff) durch
abführende Kanäle 4b in den beiden benachbarten Kompositmembranen A und C
20 abgeführt und kann einer Weiterverwendung zugeführt werden. Die Fließrichtung der zu- bzw. abgeführten Stoffe wird durch die Pfeile 5a (Zufuhr) und 5b (Abfuhr) verdeutlicht.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel der Figur 7 sind die Kanäle 4a, 4b der zu-
25 beziehungsweise der abführenden Trägerschichten 2 in einem Winkel von 90 Grad zueinander angeordnet. Diese Anordnung ermöglicht es in einfachster Weise, auf allen vier Seiten des Stapels von Kompositmembranen A, B, C, die das Diffusionsmembransystem bilden, Zufuhr- beziehungsweise Abfuhrvorrichtungen, d. h. Verteiler anzuordnen. Jeweils zwei gegenüberliegende Verteiler bilden die Zu- und
30 Abfuhr für das zu behandelnde Stoffgemisch bzw. die abgeschiedenen Stoffe, während die beiden anderen, zu diesen orthogonal angeordneten Verteiler der Abfuhr der diffundierten (also gereinigten) Stoffe dienen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist

das Zufuhr- beziehungsweise Abfuhrsystem des erfindungsgemäßen Diffusionsmembransystems nicht dargestellt. Es ist dem Fachmann jedoch geläufig, wie solche Verteiler zu gestalten sind, um eine gleichmäßige Zufuhr beziehungsweise eine rasche Abfuhr der verteilten beziehungsweise gesammelten Stoffe zu erreichen.

5 Es ist auch möglich, zwei Verteiler dergestalt auszuführen, daß sie interkalieren, wobei ein Zufuhrverteiler in Verbindung mit jeder zweiten Kompositmembran steht, während ein Abfuhrverteiler in Verbindung mit den anderen Kompositmembranen steht. Auf diese Weise können beide Verteiler auf derselben Seite des

10 Diffusionsmembransystems angeordnet sein. Eine solche Anordnung kann bei beengten räumlichen Verhältnissen vorteilhaft sein. Schließlich ist es auch möglich, die Stützrippen der jeweiligen Zufuhr- und Abfuhrmembranen auch in einem Winkel ungleich 0° bzw. 90° anzuordnen. Auch bei solchen Zwischenwinkeln ist die Anbringung der notwendigen Verteiler grundsätzlich möglich.

15 Während im vorliegenden Ausführungsbeispiel Kompositmembranen gemäß Figur 1 zu einem Diffusionsmembransystem zusammengesetzt worden sind, ist es genauso vorstellbar, Kompositmembranen gemäß einer der Figuren 3 bis 6 zu verwenden. Auch diese ermöglichen einen lateralen Durchtritt von Stoffen durch die Trägerschicht und sind somit grundsätzlich geeignet in Diffusionsmembransystemen der

20 vorliegenden Erfindung verwendet zu werden.

Die in Figur 6 gezeigte Ausführungsform ermöglicht, wie oben dargestellt, den Durchtritt der Stoffe in praktisch allen lateralen Richtungen. Daher lassen sich mit dieser Ausführungsform einerseits besonders leicht geeignete Verteiler an das

25 Diffusionsmembransystem ansetzen, andererseits müssen jedoch die Seiten der Kompositmembran, die nicht in Verbindung mit Verteilern stehen, abgedichtet werden.

Um einen Verlust an gereinigtem Stoff oder an Ausgangsstoffen zu verhindern, werden an den äußeren Kompositmembranen eines Stapels Abdeckungen angebracht, die

30 eine Diffusion bzw. einen Durchtritt nach außen unmöglich machen. Beispielsweise ist es möglich, die äußerste, offenliegende Trägerschicht mit einem Deckel zu

verschließen, der z.B. aus demselben Material bestehen kann, aus dem auch die Trägerschicht gefertigt ist.

Die Herstellung von erfindungsgemäßen Diffusionsmembransystemen sieht vorzugsweise ein zueinander kreuzweises oder in anderer Weise erfolgreiches Stapeln der Kompositmembranen vor, die im Anschluß daran miteinander verbunden werden. Das Verbinden kann beispielsweise durch Schweißen, Löten oder Kleben erfolgen. Die Verteiler können beispielsweise hydraulische Anschlüsse sein und werden ebenfalls an die Kompositmembranen angeschweißt, -gelötet oder -geklebt.

Die Kompositmembran gemäß der vorliegenden Erfindung ermöglicht die Verwendung sehr dünner Permeationsschichten, beispielsweise aus einem Metall mit einer hohen Selektivität und gleichzeitig einem hohen Durchtrittsvermögen für den zum Diffundieren vorgesehenen Stoff (z.B. Wasserstoff) bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung einer hohen mechanischen Stabilität, die durch die Trägerschicht, d.h. die Stützstruktur der Trägerschicht, erreicht wird. Auf Grund ihrer Robustheit und ihres einheitlichen Aufbaus lassen sich die Kompositmembranen hervorragend zu erfindungsgemäßen Diffusionsmembransystemen zusammensetzen, die eine hohe Diffusionsleistung auf kleinem Raum mit einer hohen mechanischen Stabilität des Gesamtstapels verbinden.

Die Kompositmembranen und Diffusionsmembransysteme gemäß der vorliegenden Erfindung können zur Reinigung sowohl von Flüssigkeiten als auch von gasförmigen Stoffen verwendet werden. Bevorzugterweise werden sie jedoch bei der Reinigung von Gasen, insbesondere bei der Reinigung von Wasserstoff eingesetzt. Vorzugsweise werden die Kompositmembranen und Diffusionsmembransysteme gemäß der vorliegenden Erfindung zur Reinigung von Wasserstoff für Brennstoffzellenprozesse, insbesondere zum Betrieb von Brennstoffzellen in Fahrzeugen verwendet.

B zugszeichenliste

| | | |
|----|-----|--------------------------|
| | 1 | Permeationsschicht |
| | 2 | Trägerschicht |
| 5 | 3 | Stützrippen |
| | 4 | Durchtritt |
| | 4a | Zufuhrkanäle |
| | 4b | abführende Kanäle |
| | 5 | lateraler Durchtritt |
| 10 | 5a | Zufuhrrichtung |
| | 5b | Abfuhrrichtung |
| | 6 | orthogonaler Durchtritt |
| | 7 | Öffnungen |
| | 7a | Öffnungen |
| 15 | 8 | Seitenwand |
| | 9 | Stützrippen |
| | 10 | Wabe |
| | 11a | Wabenwände |
| | 11b | Wabenwände |
| 20 | 12a | Wabenwände |
| | 12b | Wabenwände |
| | 13a | Wabenwände mit Öffnungen |
| | 13b | Wabenwände mit Öffnungen |
| | 14 | dünnere Wabenwände |
| 25 | 15 | dickere Wabenwände |
| | 16 | Durchtritte |
| | 17 | Stützsäulen |
| | 18 | Übergänge |
| | 20 | Photoresist |
| 30 | 20a | vorbestimmte Bereiche |
| | A | Kompositmembran |
| | B | Kompositmembran |
| | C | Kompositmembran |

Patentansprüche:

1. Kompositmembran zur selektiven Diffusion von zumindest einem vorbestimmten Stoff mit einer Trägerschicht (2) aus einem ersten Material und mit einer Permeationsschicht (1), die auf der Trägerschicht (2) angeordnet ist und aus einem zweiten Material besteht, das für den zumindest einen vorbestimmten Stoff selektiv permeabel ist wobei die Trägerschicht (2) eine mechanische Stützstruktur mit Durchtritten (4, 7) aufweist, durch die sich der zumindest eine vorbestimmte Stoff im wesentlichen orthogonal und optional auch lateral zur Ebene der Permeationsschicht (1) durch die Trägerschicht (2) bewegen kann, und wobei die Trägerschicht (2) Oberflächenanteile der Permeationsschicht (1) freiläßt, die mit den Durchtritten (4, 7) strömungstechnisch in Verbindung stehen.
2. Kompositmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stützstruktur parallel zueinander verlaufende Stützrippen (3, 9) aufweist.
3. Kompositmembran nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stützrippen (9) im Nahbereich der Permeationsschicht (1) dünner sind als in ihrem von der Permeationsschicht (1) abgewandten Bereich.
4. Kompositmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchtritte durch die Trägerschicht (2) Öffnungen (7, 7a) sind, die sich von der Permeationsschicht (1) bis zu der der Permeationsschicht (1) abgewandten Oberfläche der Trägerschicht (2) erstrecken.
5. Kompositmembran nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen (7) einen im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt aufweisen.

6. Kompositmembran nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Öffnungen (7a) einen polygonalen Querschnitt aufweisen.
- 5 7. Kompositmembran nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Querschnitt der Öffnungen (7, 7a) sich zur Permeationsschicht (1) hin
erweitert.
- 10 8. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 4 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Querschnitt der Öffnungen (7, 7a) sich zur Permeationsschicht (1) hin
so erweitert, daß zumindest ein Teil der Öffnungen (7, 7a) im Bereich der
Permeationsschicht (1) miteinander in Verbindung steht.
- 15 9. Kompositmembran nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Verbindungen zwischen den Öffnungen (7, 7a) zumindest einen in einer
bestimmten Richtung längs der Trägerschicht (2) verlaufenden Durchtritt (16)
20 bilden.
10. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Permeationsschicht (1) ein Material enthält, daß ausgewählt ist aus
25 Palladium, Niob, Vanadium und Legierungen dieser Metalle miteinander oder
mit anderen Metallen.
11. Kompositmembran nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß das Material der Permeationsschicht (1) eine Palladium-Silberlegierung
enthält.
12. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
35 daß die Trägerschicht (2) ein Material enthält, das ausgewählt ist aus rostfreiem

Stahl, Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium oder einem Teflon -artigen Material, wie zum Beispiel Polyfluorethylen.

- 5 13. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Permeationsschicht (1) eine Dicke von 20 nm bis 10 Mikrometer,
vorzugsweise von 50 nm bis 5 Mikrometer, insbesondere von 100 nm bis 1
Mikrometer aufweist.
- 10 14. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Trägerschicht (2) eine Dicke von 5 Mikrometer bis 5 mm, oder von 5
Mikrometer bis 1 mm, oder von 50 Mikrometer bis 500 Mikrometer,
insbesondere von 100 Mikrometer bis 200 Mikrometer aufweist.
- 15 15. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Permeationsschicht (1) und die Trägerschicht (2) mittels Walzplattieren,
Galvanisieren oder Dünnschichtbeschichtung miteinander verbunden sind.
- 20 16. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß der zumindest eine vorbestimmte Stoff Wasserstoff ist.
- 25 17. Diffusionsmembransystem zur selektiven Diffusion zumindest eines
vorbestimmten Stoffes mit zumindest zwei in Form eines Stapels aufeinander
angeordneten und miteinander verbundenen Kompositmembranen (A, B, C)
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die Trägerschichten (2) der
zumindest zwei Kompositmembranen (A, B, C) jeweils Durchtritte (4, 7, 7a, 16)
30 aufweisen, durch die sich der zumindest eine vorbestimmte Stoff im
wesentlichen orthogonal und lateral zur Ebene der Permeationsschicht (1)
durch die Trägerschicht (2) einer Kompositmembran bewegen kann und jeweils
die Durchtritte (4, 7, 7a, 16) der geradzahlgigen Trägerschichten (2) und jeweils
die Durchtritte (4, 7, 7a, 16) der ungeradzahlgigen Trägerschichten (2) in der

Abfolge des Stapels der Kompositmembranen miteinander (A, B, C) in Verbindung stehen.

18. Diffusionsmembransystem nach Anspruch 17,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß die Stützstrukturen der zumindest zwei Kompositmembranen (A, B, C) parallel zueinander verlaufende Stützrippen (3, 9) aufweisen, wobei die Gruppe der Stützrippen (3, 9) der geradzahligen und die Gruppe der Stützrippen (3, 9) der ungeradzahligen Stützstrukturen in der Abfolge des Stapels der
10 Kompositmembranen jeweils innerhalb einer Gruppe zueinander parallel ausgerichtet sind, und die Stützrippen (3, 9) der geradzahligen Stützstrukturen in einem Winkel, insbesondere in einem Winkel von 0° oder 90° zu den Stützrippen (3, 9) der ungeradzahligen Stützstrukturen stehen.
19. Diffusionsmembransystem nach Anspruch 17 oder 18,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die am weitesten außen angeordnete Trägerschicht (2) des Diffusionsmembransystems mit einer dichten Abdeckung verschlossen ist.
20. Verfahren zur Herstellung einer Kompositmembran mit folgenden Schritten:
20 - Aufbringen einer für zumindest einen ersten Stoff permeablen Permeationsschicht (1) auf eine Trägerschicht (2) und
- Ausformen einer Stützstruktur in der Trägerschicht (2), wobei die Stützstruktur Durchtritte (4, 7) umfasst, durch die sich Stoffe im wesentlichen orthogonal und
25 optional auch lateral zur Trägerschicht (2) bewegen können.
21. Verfahren nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Ausformen folgende Schritte aufweist:
30 - Maskieren von vorbestimmten Bereichen, welche die Stützstruktur bilden sollen, auf der, der Permeationsschicht (1) abgewandten Seite der Trägerschicht (2) und
- Wegätzen der nichtmaskierten Bereiche der Trägerschicht (2) bis zur Permeationsschicht (1).

22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Maskieren folgende Teilschritte aufweist:
- Beschichten der Trägerschicht (2) mit einem Photoresist (20)
 - 5 - Belichten des Photoresists (20) mit einer Maske, welche die vorbestimmten Bereiche abbildet und
 - Entwickeln des Photoresists (20), so daß dieser bis auf die vorbestimmten Bereiche (20a) entfernt wird.
- 10 23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Ätzen in einem schrägen Winkel unter die vom Photoresist (20a)
abgedeckten, vorbestimmten Bereiche erfolgt.
- 15 24. Verfahren nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Ausformen durch Ausfräsen der Trägerschicht bis auf vorbestimmte
Bereiche erfolgt, welche die Stützstruktur bilden sollen.
- 20 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Aufbringen der Permeationsschicht (1) auf die Trägerschicht (2) mittels
Dünnschichtverfahren, Galvanisieren oder Walzplattieren erfolgt.
- 25 26. Verwendung der Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 16 und
oder des Diffusionsmembransystems nach einem der Ansprüche 17 bis 19 zur
Reinigung von Wasserstoff für Brennstoffzellen, insbesondere Brennstoffzellen
in einem Fahrzeug.

Fig.1

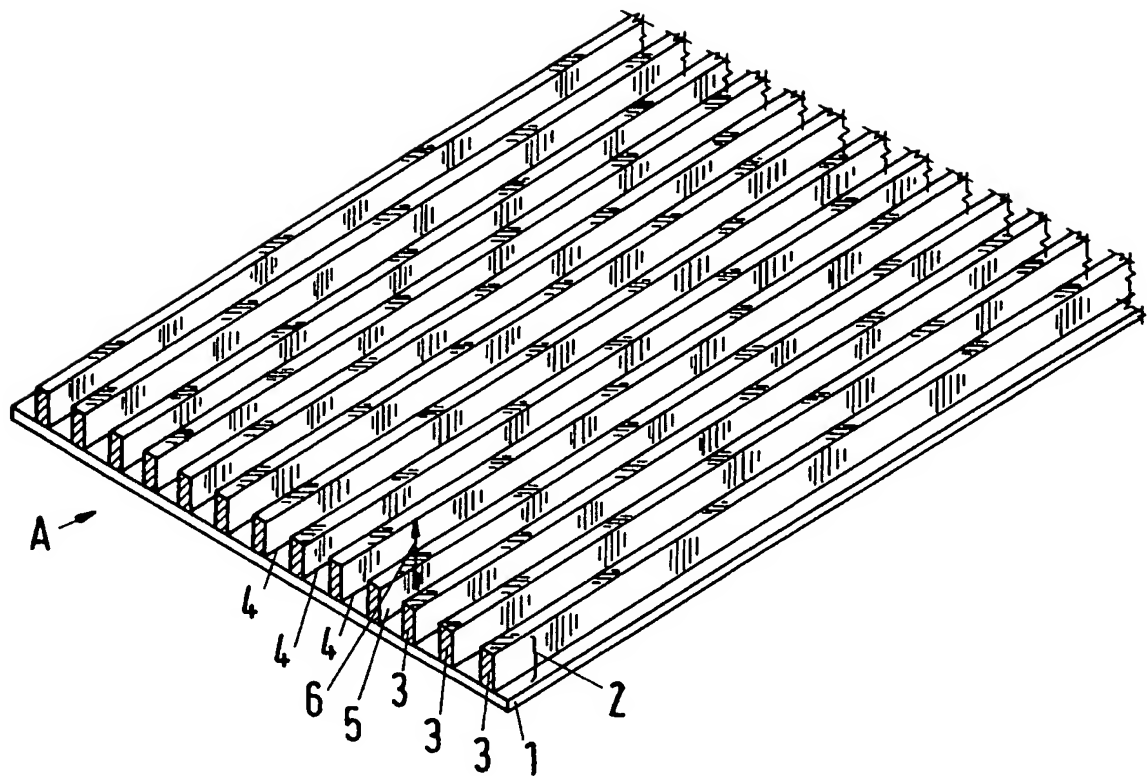


Fig.2

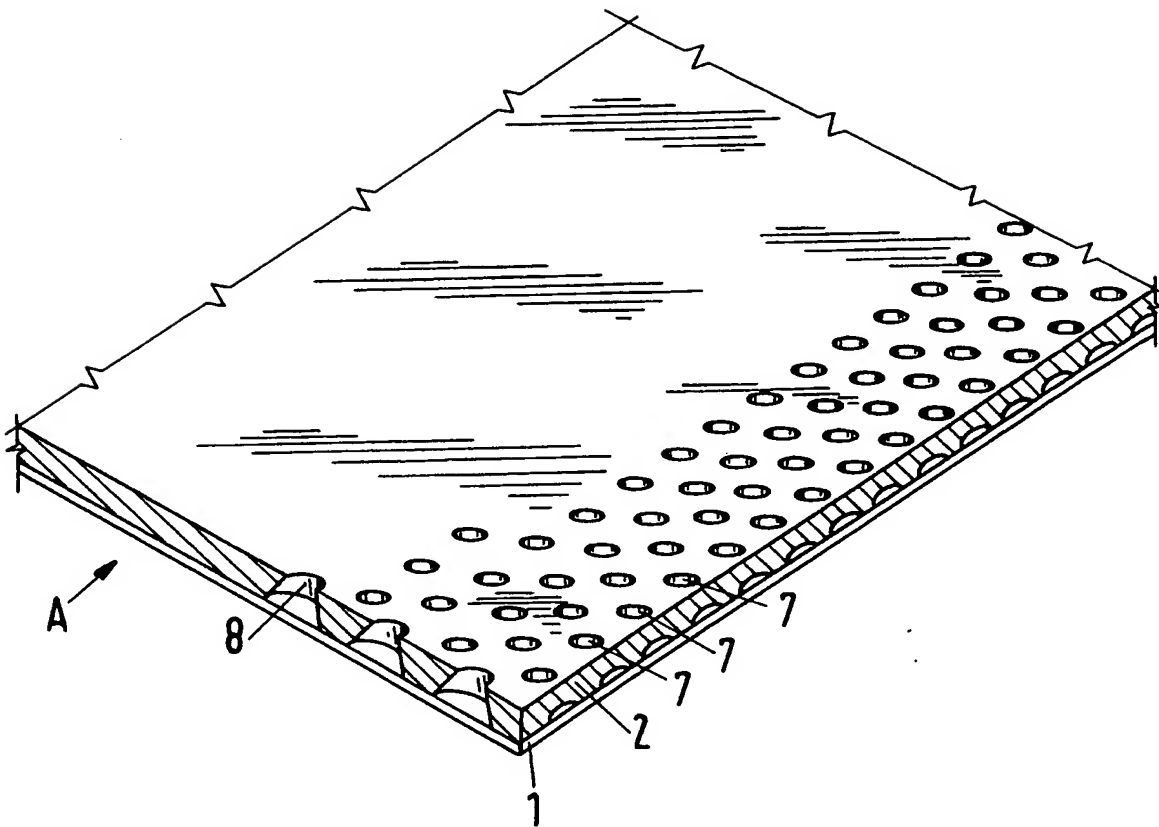


Fig.3

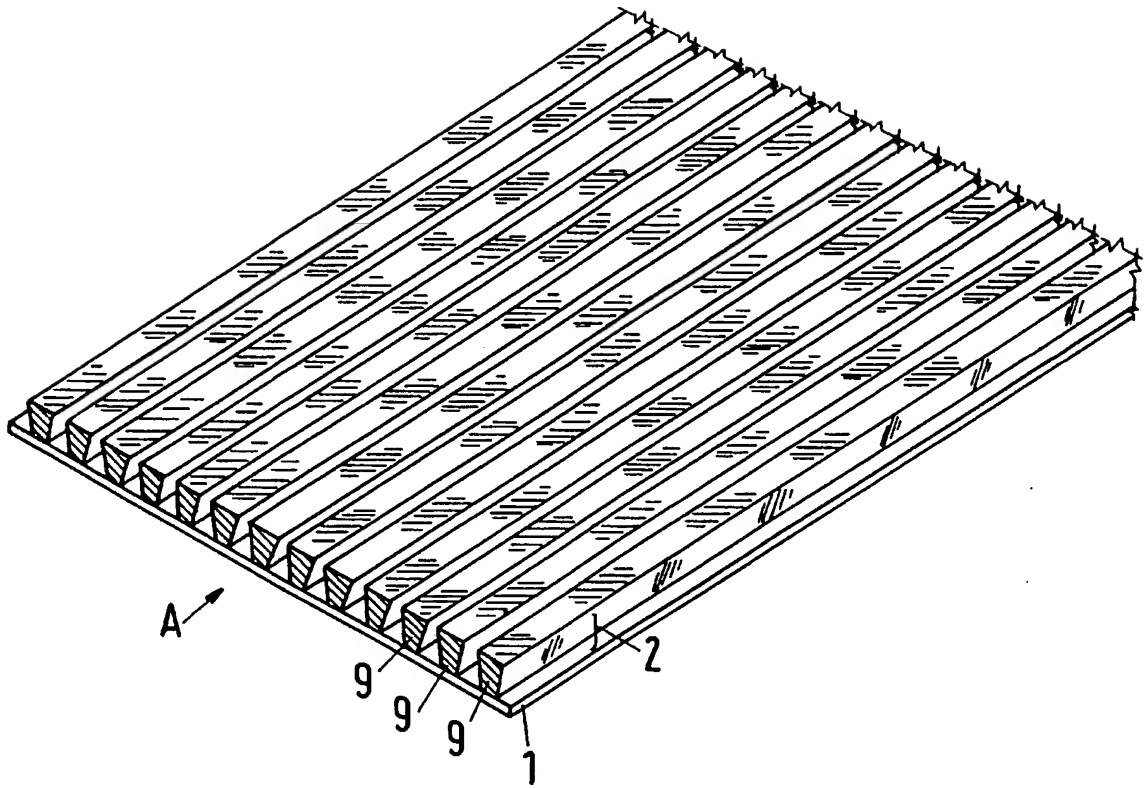


Fig.4

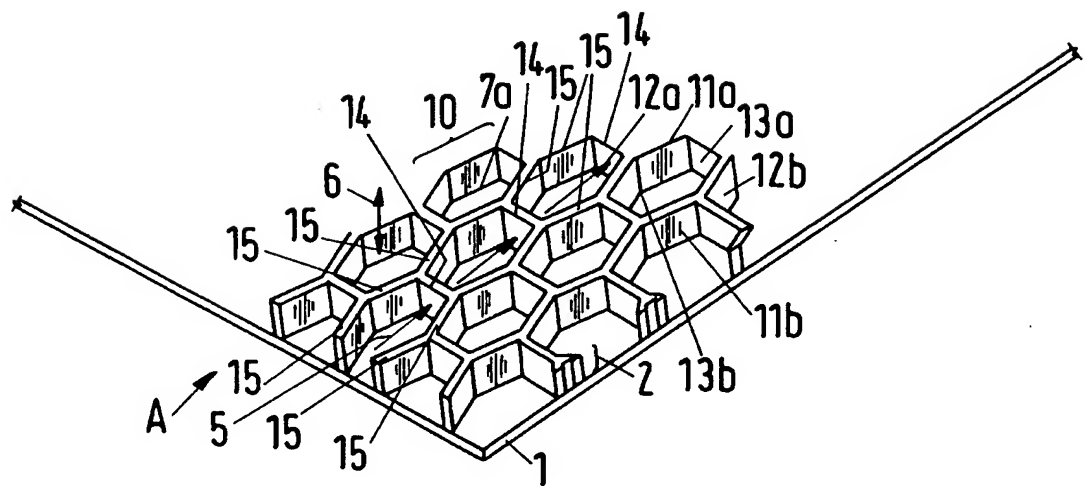


Fig.5

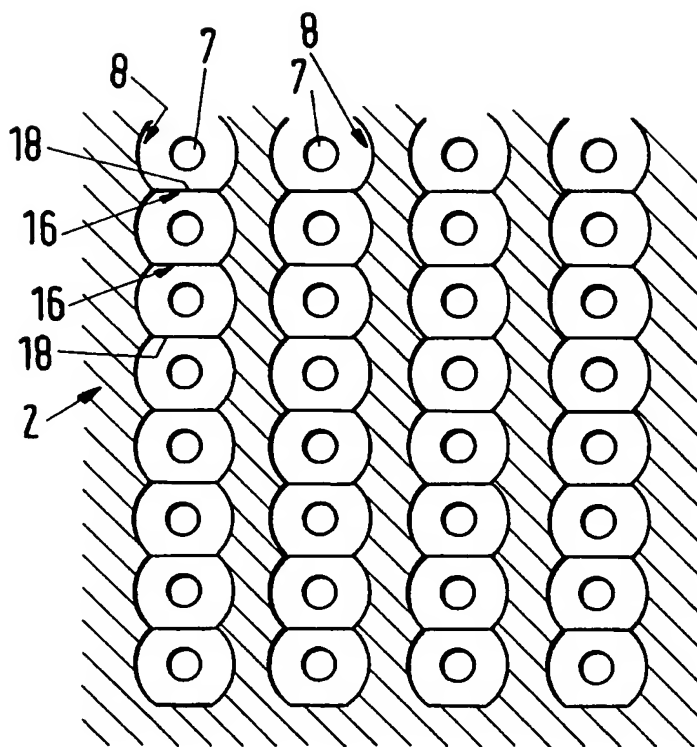


Fig.6

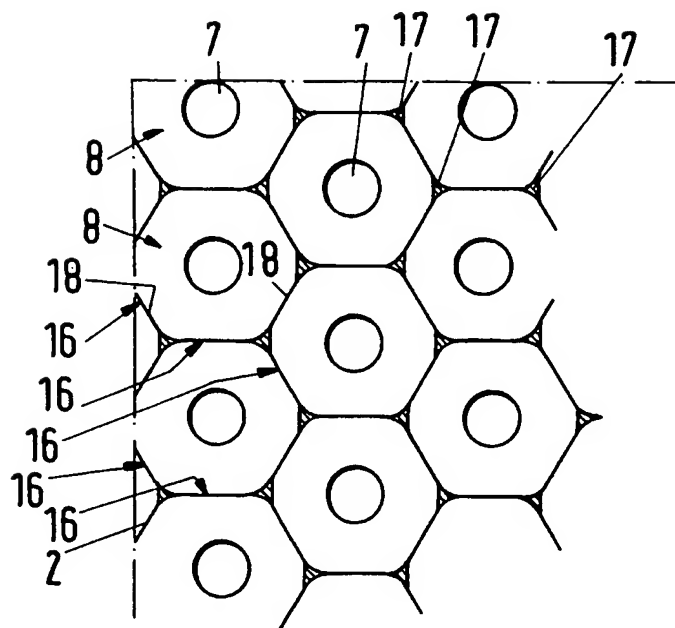


Fig.7

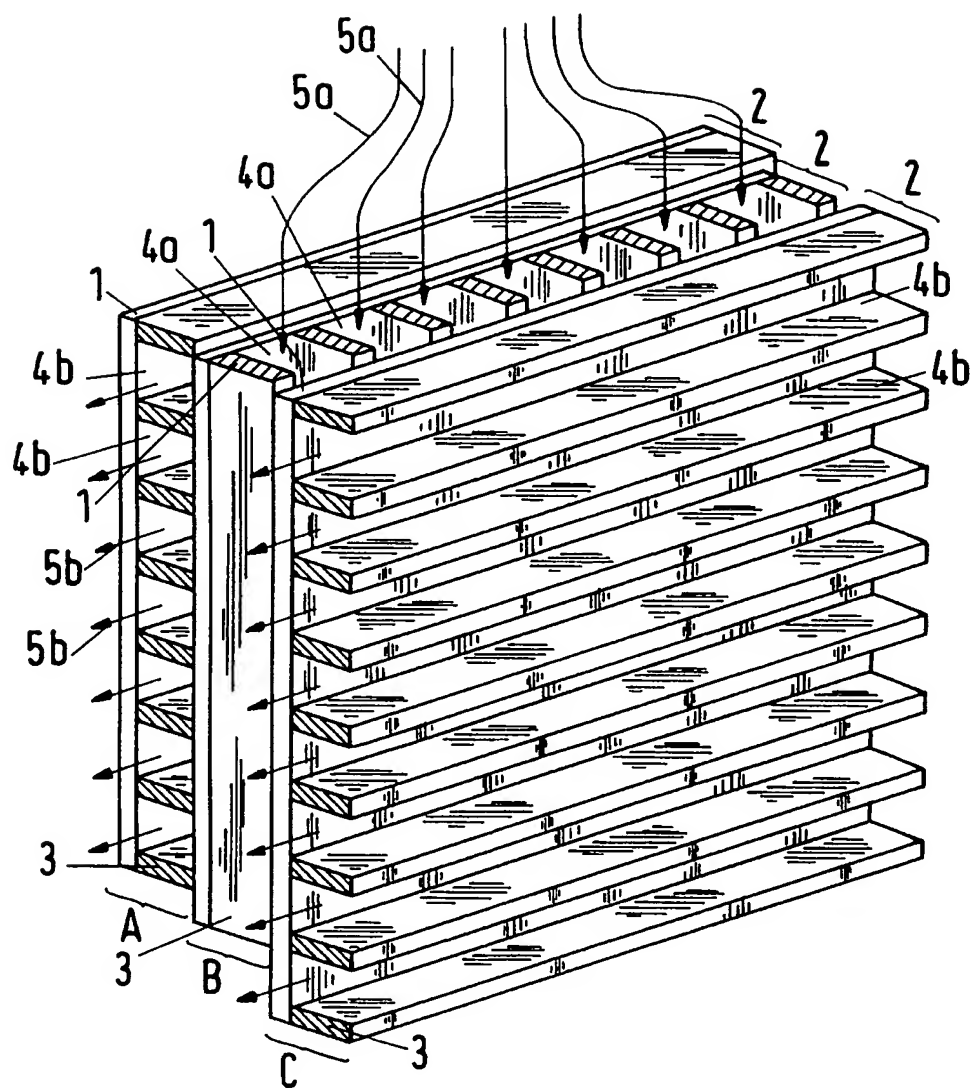


Fig.8A

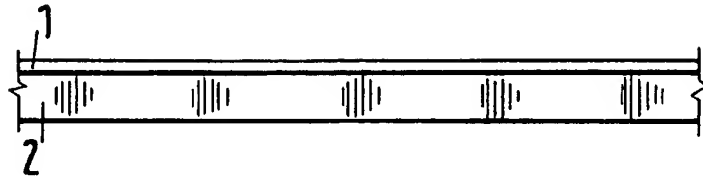


Fig.8B

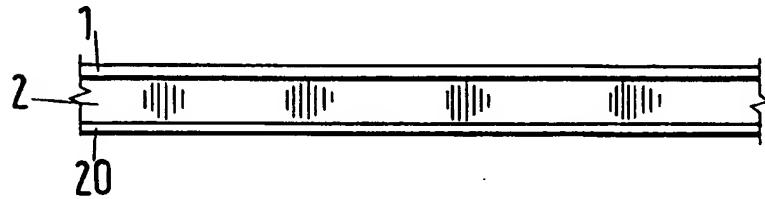


Fig.8C

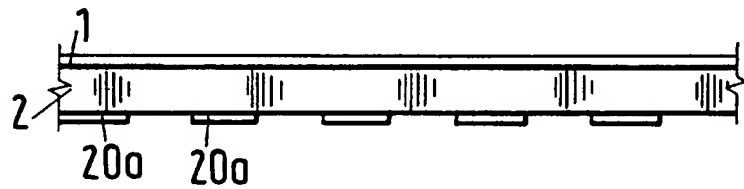
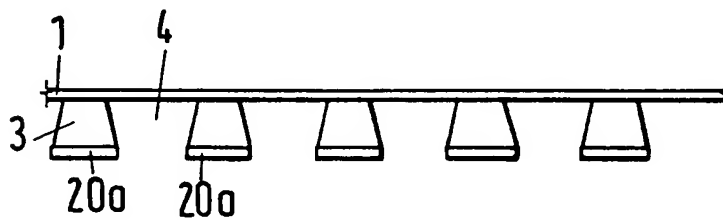


Fig.8D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/L- 01/00576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/02 B01D53/22 C01B3/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 796 647 A (MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) 24 September 1997 (1997-09-24) claims; examples --- | 1, 2, 10-26 |
| X | GB 969 673 A (JOHNSON MATTHEY & COMPANY LIMITED) 16 September 1964 (1964-09-16) claims --- | 1, 10, 11, 16 |
| A | GB 2 078 539 A (ALFRED PERRY SANDERS) 13 January 1982 (1982-01-13) claims; figures 2, 4, 5 --- | 1, 10, 11, 16 |
| A | US 5 498 278 A (D.J. EDLUND) 12 March 1996 (1996-03-12) claims; figures ----- | 1, 10, 11, 16 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2001

Date of mailing of the international search report

04/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cordero Alvarez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/L... 01/00576

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| EP 796647 | A | 24-09-1997 | JP 9255306 A US 5782960 A | 30-09-1997 21-07-1998 |
| GB 969673 | A | 16-09-1964 | BE 630918 A DE 1252186 B FR 1359427 A MC 402 A NL 291485 A | 07-08-1964 03-12-1963 |
| GB 2078539 | A | 13-01-1982 | NONE | |
| US 5498278 | A | 12-03-1996 | US 5393325 A CA 2162084 A EP 0718031 A JP 8215547 A US 5645626 A AU 7766494 A CA 2135153 A EP 0652042 A JP 7185277 A AU 3701693 A BR 9301821 A CA 2094198 A EP 0570185 A JP 6007625 A AT 140164 T AU 636049 B AU 8173591 A BR 9103432 A CA 2048849 A DE 69120740 D DE 69120740 T EP 0470822 A JP 4227035 A NO 913090 A US 5139541 A US 5217506 A US 5259870 A | 28-02-1995 20-06-1996 26-06-1996 27-08-1996 08-07-1997 23-02-1995 09-05-1995 10-05-1995 25-07-1995 18-11-1993 30-11-1993 16-11-1993 18-11-1993 18-01-1994 15-07-1996 08-04-1993 27-02-1992 19-05-1992 11-02-1992 14-08-1996 07-11-1996 12-02-1992 17-08-1992 11-02-1992 18-08-1992 08-06-1993 09-11-1993 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/L_ 01/00576

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01D71/02 B01D53/22 C01B3/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B01D C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr |
|-----------|---|-------------------|
| X | EP 0 796 647 A (MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) 24. September 1997 (1997-09-24) Ansprüche; Beispiele ---- | 1,2, 10-26 |
| X | GB 969 673 A (JOHNSON MATTHEY & COMPANY LIMITED) 16. September 1964 (1964-09-16) Ansprüche ---- | 1,10,11, 16 |
| A | GB 2 078 539 A (ALFRED PERRY SANDERS) 13. Januar 1982 (1982-01-13) Ansprüche; Abbildungen 2,4,5 ---- | 1,10,11, 16 |
| A | US 5 498 278 A (D.J. EDLUND) 12. März 1996 (1996-03-12) Ansprüche; Abbildungen ----- | 1,10,11, 16 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cordero Alvarez, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/L_ 01/00576

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| EP 796647 | A | 24-09-1997 | JP | 9255306 A | 30-09-1997 |
| | | | US | 5782960 A | 21-07-1998 |
| GB 969673 | A | 16-09-1964 | BE | 630918 A | |
| | | | DE | 1252186 B | |
| | | | FR | 1359427 A | 07-08-1964 |
| | | | MC | 402 A | 03-12-1963 |
| | | | NL | 291485 A | |
| GB 2078539 | A | 13-01-1982 | KEINE | | |
| US 5498278 | A | 12-03-1996 | US | 5393325 A | 28-02-1995 |
| | | | CA | 2162084 A | 20-06-1996 |
| | | | EP | 0718031 A | 26-06-1996 |
| | | | JP | 8215547 A | 27-08-1996 |
| | | | US | 5645626 A | 08-07-1997 |
| | | | AU | 7766494 A | 23-02-1995 |
| | | | CA | 2135153 A | 09-05-1995 |
| | | | EP | 0652042 A | 10-05-1995 |
| | | | JP | 7185277 A | 25-07-1995 |
| | | | AU | 3701693 A | 18-11-1993 |
| | | | BR | 9301821 A | 30-11-1993 |
| | | | CA | 2094198 A | 16-11-1993 |
| | | | EP | 0570185 A | 18-11-1993 |
| | | | JP | 6007625 A | 18-01-1994 |
| | | | AT | 140164 T | 15-07-1996 |
| | | | AU | 636049 B | 08-04-1993 |
| | | | AU | 8173591 A | 27-02-1992 |
| | | | BR | 9103432 A | 19-05-1992 |
| | | | CA | 2048849 A | 11-02-1992 |
| | | | DE | 69120740 D | 14-08-1996 |
| | | | DE | 69120740 T | 07-11-1996 |
| | | | EP | 0470822 A | 12-02-1992 |
| | | | JP | 4227035 A | 17-08-1992 |
| | | | NO | 913090 A | 11-02-1992 |
| | | | US | 5139541 A | 18-08-1992 |
| | | | US | 5217506 A | 08-06-1993 |
| | | | US | 5259870 A | 09-11-1993 |